

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041880 A1

(51) 国際特許分類⁷:
C09D 133/16, C04B 41/64

C08F 220/22,

(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/014184

(22) 国際出願日: 2003年11月7日 (07.11.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-324993 2002年11月8日 (08.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番
12 号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福田 晃之
(FUKUDA, Teruyuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津
市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川
製作所内 Osaka (JP). 前田 昌彦 (MAEDA, Masahiko)
[JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号
ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

A1

WO 2004/041880

(54) Title: TREATING AGENT FOR MASONRY

(54) 発明の名称: メーソンリー処理剤

(57) Abstract: A fluoropolymer obtained from (1) a fluoroalkylated monomer and (2) a silicon compound monomer used in an amount of 2.0 to 6.0 wt.% based on the polymer. When applied to a masonry, the fluoropolymer imparts to the masonry excellent water-and-oil repellency and unsusceptibility to fouling.

(57) 要約: (1) フルオロアルキル基含有単量体、および (2) 重合体に対して 2.0 ~ 6.0 重量% の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体をメーソンリーに塗布すると、優れた撥水撥油性および防汚性を有するメーソンリーが得られる。

1
JC17 Rec'd PCT/PTO 06 MAY 2005
明細書

10/534233

メーソンリー処理剤

5 技術分野

本発明は、メーソンリーを処理するための重合体、およびメーソンリーの処理方法に関する。本発明のメーソンリーは、高い撥水撥油性および防汚性を有する。

背景技術

フルオロアルキル基 (Rf基) を持った化合物で石材等のメーソンリーの表面を10処理し、撥水撥油性および防汚性を付与することが、検討されている。

例えば、特開昭57-23662号公報では、Rf基を持ったアクリレートをコンクリートや石に塗布して保護皮膜を形成することが記載されている。また、特開平11-077677号公報では、Rf基を持ったリン酸エステルで石材を処理することが提案されている。特開平7-109317号公報は、Rf基を含む单量体、および重合体に対して0.1~1.9重量%のシリコーン系ビニル单量体からなる含フッ素共重合体からなる処理剤を開示している。しかし、これらの処理剤では撥油性が十分でも撥水性が不足している、逆に撥水性が十分でも撥油性が不十分であるというものであった。

充分な撥水性および撥油性を有するメーソンリー用の処理剤が存在しないのが20現状である。

発明の開示

本発明の1つの目的は、メーソンリーに撥水性と撥油性の両方を付与する処理剤を提供することにある。

25 本発明の他の目的は、高い引火点 (例えば65°C以上) を有する有機溶剤 (特に、石油系有機溶剤) に可溶であるメーソンリー処理用重合体を提供することにある。

本発明は、

- (1) フルオロアルキル基含有单量体、および
- (2) 重合体に対して2.0~6.0重量%の含ケイ素单量体

からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体を提供する。

本発明は、(1)フルオロアルキル基含有単量体および(2)重合体に対して2.0～6.0重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなるメーソンリー処理用組成物をも提供する。

5 本発明は、上記組成物を、メーソンリー表面に適用した後、有機溶媒を除去することからなる処理されたメーソンリーの製造方法をも提供する。

本発明によれば、優れた撥水撥油性および防汚性を有するメーソンリーが得られる。

10 発明を実施するための形態

フルオロアルキル基含有単量体は、フルオロアルキル基および炭素炭素二重結合を有する化合物である。フルオロアルキル基含有単量体の例は、フルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体、フルオロアルキル基を有するマレート単量体、フルオロアルキル基を有するフマレート単量体である。フルオロアルキル基(R_f基)は、例えばパーフルオロアルキル基、特に炭素数1～21、例えば、1～6、特別に1～4のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

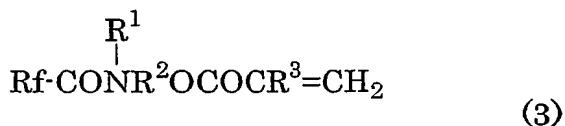
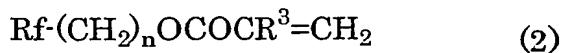
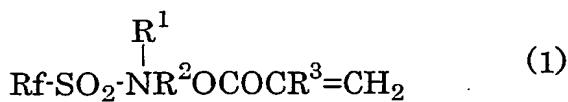
フルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体は、次の一般式で表されるものであってよい。



20 [式中、R_fは炭素数1～21、例えば1～6のフルオロアルキル基、R¹¹は水素またはメチル基、Aは2価の有機基である。]

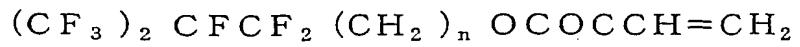
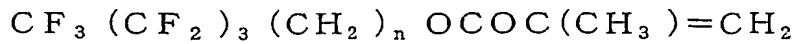
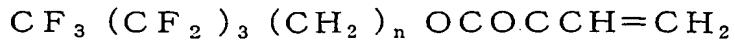
上記式において、Aは、1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO₂N(R²¹)R²²-基または-CH₂CH(OR²³)CH₂-基(但し、R²¹は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R²²は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R²³は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)であってよい。

フルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体としては、例えば以下のものを例示できる。

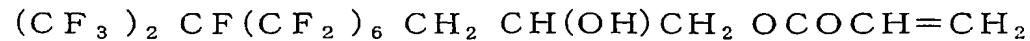
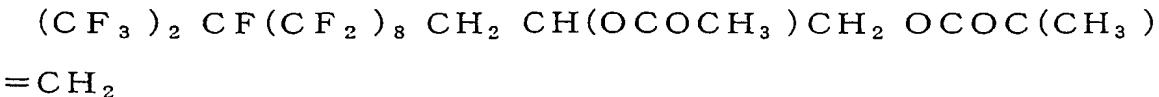
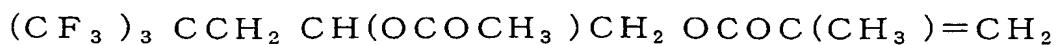
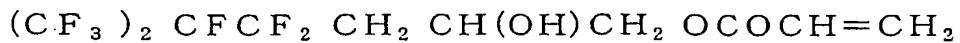
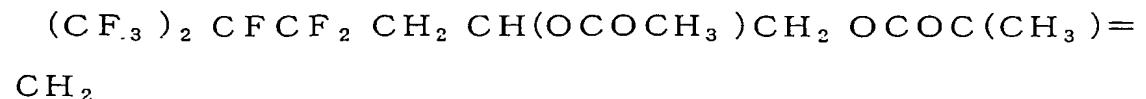


5 [式中、Rfは炭素数1～21のフルオロアルキル基（例えば、C₄F₉－、C₈F₁₇－）、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数である。]

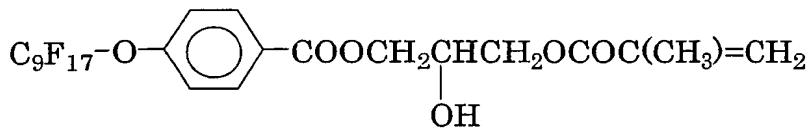
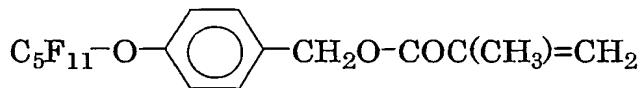
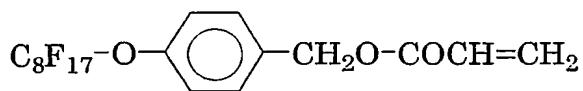
10 フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート単量体の具体例は次のとおりである。



$$\begin{aligned}
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_3 \text{C}(\text{CH}_2)_n \text{OCOCCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_3 \text{C}(\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCCH}=\text{CH}_2 \\
 5 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 10 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 15 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_n \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 20 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{SO}_2 \text{N(CH}_3\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{SO}_2 \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{SO}_2 \text{N(CH}_3\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_2 \text{CFCF}_2 \text{SO}_2 \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & (\text{CF}_3)_3 \text{CSO}_2 \text{N(CH}_3\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 25 & (\text{CF}_3)_3 \text{CSO}_2 \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{SO}_2 \text{N(CH}_3\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{SO}_2 \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} (\text{CH}_2)_n \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{CH}_2 \text{CH(OOCCH}_3\text{)} \text{CH}_2 \text{OCOC(CH}_3\text{)}=\text{CH}_2 \\
 & \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{CH}_2 \text{CH(OH)CH}_2 \text{OCOCH}=\text{CH}_2
 \end{aligned}$$



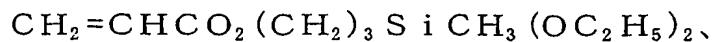
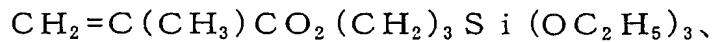
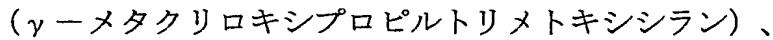
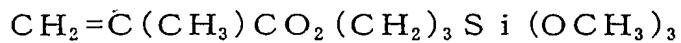
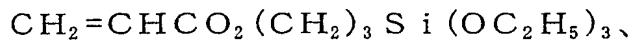
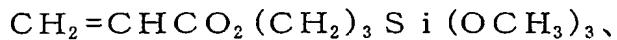
[n = 1 ~ 12、特に1 ~ 10]



フルオロアルキル基含有単量体の量は、一般に、重合体に対して、50 ~ 98重量%、例えば60 ~ 80重量%である。

含フッ素重合体は、含ケイ素単量体を含有する。含ケイ素単量体は、シラン基(特に、末端シラン基)および炭素炭素二重結合を有する化合物であることが好ましい。含ケイ素単量体は、末端シランカップリング剤であってよい。

含ケイ素単量体の具体例は、次のとおりである。



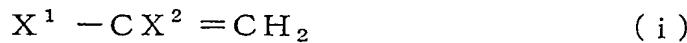
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
5 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
10 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$
ビニルトリクロロシラン、
ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン。

含ケイ素单量体の量は、含フッ素重合体に対して、2.0～6.0重量%である。2重量%よりも少ないと撥水撥油性が不良になり、6重量%よりも多いと撥油性が低くなる。含ケイ素单量体の量の上限は、4.0重量%、例えば3.5重量%、特に3.0重量%であってよい。含ケイ素单量体の量の下限は、2.5重量%であってよい。

20 含フッ素重合体は、フルオロアルキル基含有单量体およびケイ素单量体に加えて、他の单量体を含有してよい。他の单量体は非フッ素单量体であってよい。

非フッ素单量体は、例えば、非フッ素アルキル(メタ)アクリレートであってよい。

非フッ素アルキル(メタ)アクリレートは、一般に、式：



25 [式中、Xは、アルキルカルボキシレート基(アルキル基の炭素数1～18)、
 X^2 は水素原子またはメチル基である。]

で示される单量体である。含フッ素重合体は、非フッ素アルキル(メタ)アクリレートを含まなくてもよい。

含フッ素重合体は、非フッ素单量体以外の、他の单量体を含有してもよい。他

の単量体の例は、エチレン、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタクリル酸とそのアルキルエステル、ベンジルメタクリレート、ビニルアルキルケトン、イソプレン、クロロブレン、無水マレイン酸、ブタジエン、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートのようなR_f基を含まない単量体である。

他の単量体の量は、フルオロアルキル基含有単量体100重量部に対して、0～100重量部、例えば0～48重量部、特に1～40重量部であってよい。

含フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。重合方法として、塊状重合、溶液重合、乳化重合が挙げられる。一般に溶液重合が好ましい。

含フッ素重合体の分子量は、一般に、5,000～1,000,000であってよい（例えば、GPCで測定してポリスチレン換算）。

処理剤は、一般に、含フッ素重合体を有機溶媒に溶解した溶液の形態である。有機溶媒の引火点は65°C以上、例えば70°C以上であることが好ましい。有機溶媒は、アルコール、エステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素であってよい。有機溶媒は、石油系有機溶媒であってよい。

含フッ素重合体および有機溶媒からなる処理剤において、含フッ素重合体の濃度は、例えば0.1～50重量%であってよい。

処理剤は、必要に応じて、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、消泡剤、防腐剤、難燃剤等を含有しても良い。

本発明において、処理剤を基材（メーソンリー）に適用して、基材に撥水撥油性および防汚性を付与する。

基材は、石材などのメーソンリーである。メーソンリーの例は、石、レンガ、コンクリート、タイルである。石の例は、天然石（例えば、大理石、御影石）、人造石である。

基材の処理方法は次の通りである。基材に処理剤を適用する。適用は、塗布、ディッピング、はけ塗りなどによって行える。次いで、有機溶媒を除去する。有機溶媒の除去は、例えば、乾燥によって行える。乾燥は、例えば、0°C～200°Cの温度で行える。

含フッ素重合体の適用量は、メーソンリーの表面積 1 m² 当たり、0.05
～50 g、0.1～20 g、特に1～10 g であってよい。

5 处理剤が含フッ素重合体を含むことによって、撥水撥油性能をメーソンリー表面に与えることができる。水系汚れであっても、油系汚れであっても、メーソンリーに対する汚れの付着を防止することができる。

発明の好ましい態様

以下に、本発明の実施例を記述するが、これは本発明の一具体例に過ぎず、本発明はそれに限定されない。以下において、部および%は、特記しない限り、重量部および重量%である。

製造例1

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器および温度計を取りつけた500cc 4
15 シロフラスコにCF₃CF₂(CF₂CF₂)_nCH₂CH₂OCOCH=CH₂ (n=3, 4の化合物の重量比86：
14の混合物)26.0 g、ステアリルアクリレート13.0 g、γ-メタクリロキシ
20 プロピルトリメトキシシラン(東レダウコーニングシリコーン社製SZ6030)1.0 g、酢酸ブチル120 gを入れ、70°Cに昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3 gを入れ、70°Cで12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

比較製造例1

製造例1と同様の装置にCF₃CF₂(CF₂CF₂)_nCH₂CH₂OCOCH=CH₂ (n=3, 4の化合物の重量比86：14の混合物)26.0 g、ステアリルアクリレート14.0 g、酢酸ブチル
25 120 gを入れ、70°Cに昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3 gを入れ、70°Cで12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

比較製造例2

5 製造例1と同様の装置に $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=3, 4の化合物の重量比86:14の混合物) 26.0g、ステアリルアクリレート 12.0g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(東レダウコーニングシリコーン社製SZ6030) 2.0g、酢酸ブチル120gを入れ、70°Cに昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、70°Cで12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

10 実施例1

10 製造例1で得た重合体および市販されている溶剤型フッ素系撥水撥油剤、UNIDYNE TG-652(ダイキン工業製)およびFORAPERLE 225(ATOFINA社製)をそれぞれミネラルスピリットで希釈して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

15 ポリッシュ済みの天然御影石(中国産、ニッタイ工業株式会社より購入)、ライムストーン(イナックス社より購入)の各表面に各処理液を塗布し(5cm×10cmの面積に対し1mLの処理液)、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で24時間放置後以下の耐汚れ試験を行った。

耐汚れ試験方法

20 汚染物質を未処理および各処理剤の処理済み基材にのせ、液滴を24時間放置し、紙タオルで除去した。以下の基準に従って評価を行った。

0 = 濃い染み、油滴の広がりがひろい

1 = 濃い染み、広がりが中等度

2 = 濃い染み、広がりがわずか、またはない

25 3 = 中等度の染み、広がりはない

4 = かすかな染み

5 = 染みがない

結果を表1(御影石)、表2(ライムストーン)に示す。

表1 (御影石)

	オリーブ油	廢油	マスター	ケチャップ	赤ワイン	グレープ	グレープフルーツ	醤油	コーヒー	水性インク (青)
製造例1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
UNIDYNE	2	2	1	1	2	1	1	1	1	3
TG-652										
FORAPERLE	3	3	3	3	2	2	2	3	3	4
225										
未処理	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表2 (ライムストーン)

	オリーブ油	醤油	マスター	ケチャップ	赤ワイン	グレープ	グレープフルーツ	醤油	コーヒー	水性イン
						ジース	ジース			ク(青)
製造例1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
UNIDYNE	2	2	4	4	1	2	3	4	3	2
TG-652										
FORAPERLE	5	4	5	5	2	3	3	4	3	2
225										
未処理	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

実施例2

製造例1、比較製造例1および2で得た重合体、UNIDYNE TG-652 (ダイキン工業

製) およびFORAPERLE 225 (ATOFINA社製) をそれぞれミネラルスピリットで希釀して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

5 ポリッシュ済みの天然御影石 (中国産、ニッタイ工業株式会社より購入) 、ライムストーン (イナックス社より購入) の各表面に各処理液を塗布し (5cm×10cmの面積に対し 1 mL の処理液) 、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で24時間放置後、実施例1と同様の耐汚れ試験を行った。

結果を表3 (御影石) 、表4 (ライムストーン) に示す。

表3 (御影石)

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	5	5	5	5
比較製造例1	4	4	3	4
比較製造例2	2	2	5	5
UNIDYNE TG-652	2	2	2	1
FORAPERLE 225	3	3	2	3
未処理	1	1	1	1

表4 (ライムストーン)

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	5	5	5	5
比較製造例1	3	4	3	3
比較製造例2	3	3	5	5
UNIDYNE TG-652	2	2	1	3
FORAPERLE 225	5	4	2	3
未処理	1	1	1	1

実施例3

15 製造例1で得た重合体、UNIDYNE TG-652 (ダイキン工業製) およびFORAPERLE 225 (ATOFINA社製) をそれぞれ引火点が73°Cの石油系溶剤 (シェルゾールD70) で希釀して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

ポリッシュ済みの天然御影石 (中国産、ニッタイ工業株式会社より購入) 表面に各処理液を塗布し (5cm×10cmの面積に対し 1 mL の処理液) 、室温で10分放

置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で48時間放置後、実施例1と同様の耐汚れ試験を行った。

結果を表5に示す。

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	4	5	5	5
UNIDYNE TG-652	1	1	1	1
FORAPERLE 225	1	1	2	2
未処理	1	1	1	1

請 求 の 範 囲

1. (1) フルオロアルキル基含有単量体、および
(2) 重合体に対して2. 0～6. 0重量%の含ケイ素単量体
5 からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体。
2. 含ケイ素単量体が、シラン基および炭素炭素二重結合を有する化合物である請求項1に記載の含フッ素重合体。
3. (1) フルオロアルキル基含有単量体および(2) 重合体に対して2. 0～6. 0重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなるメーソンリー処理用組成物。
10
4. (1) フルオロアルキル基含有単量体および(2) 重合体に対して2. 0～6. 0重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなる組成物を、メーソンリー表面に適用した後、有機溶媒を除去することからなる処理されたメーソンリーの製造方法。
15
5. 請求項4に記載の方法で製造されたメーソンリー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/22, C09D133/16, C04B41/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/22-220/24, C08L33/16, C09D133/16, C04B41/64,
C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-40211 A (JSR Corp.), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2-222471 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 05 September, 1990 (05.09.90), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 11-507687 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 06 July, 1999 (06.07.99), Full text & WO 97/00230 A1 & EP 832051 A1 & US 6037429 A	1,2,5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2004 (15.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08F220/22, C09D133/16, C04B41/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08F220/22-220/24, C08L33/16, C09D133/16, C04B41/64, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-40211 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.02.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2-222471 A (三洋化成工業株式会社, 石川島播磨重工業株式会社, 石川島建材工業株式会社) 1990.09.05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 11-507687 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャーリング カンパニー) 1999.07.06, 全文 & WO 97/00230 A1 & EP 832051 A1 & US 6037429 A	1, 2, 5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J 8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455